BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

20.11,64

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)





Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 56 549.3

Anmeldetag:

4. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

BAYER CropScience AG, 40789 Monheim/DE

Bezeichnung:

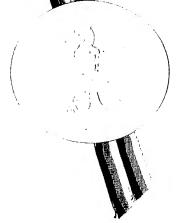
Wirkstoffkombinationen mit insektiziden Eigen-

schaften

IPC:

A 01 N 43/56





München, den 10. September 2004 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident

Im Auftrag

out

Wirkstoffkombinationen mit insektiziden Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus bekannten Anthranilsäureamiden einerseits und weiteren bekannten insektiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Insekten geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte Anthranilsäurediamide insektizide Eigenschaften besitzen (WO 01/70671, WO 02/094791, WO 03/015519, WO 03/016284, WO 03/015518, WO 03/024222, WO 03/016282, WO 03/016283, WO 03/062226, WO 03/027099).

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen generischen Formeln und Definitionen sowie auf die darin beschriebenen einzelnen Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Weiterhin ist schon bekannt, dass zahlreiche Heterocyclen, Organozinn-Verbindungen, Benzoylharnstoffe und Pyrethroide insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 93/22297, WO 93/10083, DE-A 26 41 343, EP-A 347 488, EP-A 210 487, US 3,364,177 und EP-A 234 045).
Allerdings ist die Wirkung dieser Stoffe auch nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, dass Mischungen aus Anthranilsäureamiden der Formel (I) (Gruppe 1)

20

10

in welcher

A¹ und A² unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

- X1 für N oder CR10 steht,
- R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino oder R¹¹,

 \mathbb{R}^3

 R^4

5

10

15

20

25

30

35

R² für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl oder C₂-C₆-Alkylcarbonyl steht,

für Wasserstoff, R¹¹ oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl, R¹¹, Phenyl, Phenoxy oder einem 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Ring, wobei jeder Phenyl-, Phenoxy- und 5- oder 6-gliedrige heteroaromatische Ring gegebenenfalls substituiert sein kann und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹², oder

R² und R³ miteinander verbunden sein können und den Ring M bilden,

für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-Trialkylsilyl steht oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenoxy steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₃-C₆-Cyclalkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₂-C₄-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-(Alkyl)cycloalkylamino, C₂-C₄-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₃-C₆-Dialkylaminocarbonyl oder C₃-C₆-Trialkylsilyl,

R⁵ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, R¹², G, J, -OJ, -OG, -S(O)_p-J, -S(O)_p-G, -S(O)_p-phenyl stehen, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder aus R¹², C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkythio, wobei jeder Substituent durch einen oder mehrere Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus G, J, R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Trialkylsilyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert sein kann und

wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²,

jeweils unabhängig voneinander für einen 5- oder 6-gliedrigen nicht-aromatischen carbocyc-G lischen oder heterocyclischen Ring steht, der gegebenenfalls ein oder zwei Ringglieder aus der Gruppe C(=O), SO oder S(=O)₂ enthalten und gegebenenfalls durch ein bis vier Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C1-C2-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro oder C1-C2-Alkoxy substituiert sein kann, oder unabhängig voneinander für C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, (Cyano)C₃-C₇-cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)C₁-C₄-alkyl steht, wobei jedes Cycloalkyl, (Alkyl)cycloalkyl und (Cycloalkyl)alkyl gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann,

10

J jeweils unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Ring steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten Woder einem oder mehreren Resten R¹²,

 R^6 unabhängig voneinander für $-C(=E^1)R^{19}$, $-LC(=E^1)R^{19}$, $-C(=E^1)LR^{19}$, $-LC(=E^1)LR^{19}$, -OP(=Q)(OR¹⁹)₂, -SO₂LR¹⁸ oder -LSO₂LR¹⁹ steht, wobei jedes E¹ unabhängig voneinander 15 für O, S, N-R¹⁵, N-OR¹⁵, N-N(R¹⁵)₂, N-S=O, N-CN oder N-NO₂ steht.

 R^7 für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Alkylsulfinyl, C1-C4-Alkylsulfonyl, C1-C4-Haloalkylthio, C1-C4-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl steht.

 R^9 20 für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl oder Halogen steht,

 R^{10} für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Haloalkoxy steht,

 \mathbb{R}^{11} jeweils unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach substituiertes C1-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfenyl, C₁-C₆-Haloalkythio, C₁-C₆-Haloalkylsulfenyl. Phenylthio oder Phenylsulfenyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus der Liste W, -S(O)_nN(R^{16})_2, -C(=O)R^{13}, -L(C=O)R^{14}, -S(C=O)LR^{14}, -C(=O)LR^{13}, -C(=O)LR^{14}, -C(=O) $-S(O)_nNR^{13}C(=O)R^{13}$, $-S(O)_nNR^{13}C(=O)LR^{14}$ oder $-S(O)_nNR^{13}S(O)_2LR^{14}$.

L jeweils unabhängig voneinander für O, NR¹⁸ oder S steht,

 R^{12} jeweils unabhängig voneinander für -B(OR¹⁷)₂, Amino, SH, Thiocyanato, C₃-C₈-Trialkylsilyloxy, C_1 - C_4 -Alkyldisulfide, -SF₅, -C(=E) R^{19} , -LC(=E) R^{19} , -C(=E) LR^{19} , -LC(=E) LR^{19} , -OP(=Q)(OR¹⁹)₂, -SO₂LR¹⁹ oder -LSO₂LR¹⁹ steht,

Q für O oder S steht,

30

35

 R^{13} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C1-C6-Alkyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkinyl oder C3-C6-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶ Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-

cycloalkylamino,

jeweils unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Haloalkyl oder C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Dialkylamino, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹², oder N(R¹⁵)₂ für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet.

R¹⁶ für C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Haloalkyl steht, oder N(R¹⁶)₂ für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht, oder B(OR¹⁷)₂ für einen Ring steht, worin die beiden Sauerstoffatome über eine Kette mit zwei bis drei Kohlenstoffatomen verbunden sind, die gegebenenfalls durch einen oder zwei Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl oder C₂-C₆-Alkoxycarbonyl substituiert sind,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Haloalkyl steht, oder N(R¹³)(R¹⁸) für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, CO₂H, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W, C₁-C₆-Haloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach durch W substituiertes Phenyl oder Pyridyl,

jeweils für einen gegebenenfalls ein- bis vierfach substituierten Ring steht, der zusätzlich zu dem Stickstoffatom, mit dem das Substituentenpaar R¹³ und R¹⁸, (R¹⁵)₂ oder (R¹⁶)₂ verbunden

1

10

5

 R^{15}

15

 $20 R^{17}$

 \mathbb{R}^{18}

 R^{19}

30

35 M

20

ist, zwei bis sechs Kohlenstoffatome und gegebenenfalls zusätzlich ein weiteres Atom Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff enthält und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus C₁-C₂-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro oder C₁-C₂-Alkoxy,

jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₃-C₆ Cycloalkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₂-C₄-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino, C₂-C₄-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, CO₂H, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl oder C₃-C₆-Trialkylsilyl steht,

10 n jeweils unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht,

p jeweils unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 steht,

wobei für den Fall, dass (a) R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio oder Halogen steht und (b) R⁸ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio, Halogen, C₂-C₄-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl oder C₃-C₈ Dialkylaminocarbonyl steht, (c) mindestens ein Substituent ausgewählt aus R⁶, R¹¹ und R¹² vorhanden ist und (d), wenn R¹² nicht vorhanden ist, mindestens ein R⁶ oder R¹¹ unterschiedlich zu C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆ Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl und C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl ist, und

die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) außerdem N-Oxide und Salze umfassen,

und mindestens einem insektiziden Wirkstoff der folgenden Gruppen 2 und 3, ausgewählt aus

- A) (Thio)Phosphaten (Gruppe 2), bevorzugt
 - (2-1) Azinphos-methyl (bekannt aus US 2,758,115)

und/oder

(2-2) Chlorpyrifos (bekannt aus US 3,244,586)

30 und/oder

(2-3) Diazinon (bekannt aus US 2,754,243)

$$\begin{array}{c|c} H_3C \\ \hline \\ N \\ \hline \\ N \\ \hline \\ OC_2H_5 \\ \hline \\ OC_2H_5 \\ \end{array}$$

und/oder

(2-4) Dimethoat (bekannt aus US 2,494,283)

und/oder

5

10

(2-5) Disulfoton (bekannt aus DE-A 91 76 68)

$$H_5C_2O$$
 P
 OC_2H_5
 CH_3

und/oder

(2-6) Ethion (bekannt aus US 2,873,228)

und/oder

(2-7) Fenitrothion (bekannt aus BE-A 0 594 669)

und/oder

(2-8) Fenthion (bekannt aus DE-A 11 16656)

und/oder

(2-9) Isoxathion (bekannt aus DE-A 15 67 137)

20 und/oder

(2-10) Malathion (bekannt aus US 2,578,562)

$$\begin{array}{c|c} \mathsf{H_3CO} & \\ \\ \mathsf{OCH_3} & \\ \mathsf{OC}_2 \mathsf{H_5} \\ \end{array}$$

und/oder

(2-11) Methidathion (bekannt aus DE-A 16 45 982)

und/oder

5

10

(2-12) Oxydemeton-methyl (bekannt aus DE-A 94 73 68)

und/oder

(2-13) Parathion (bekannt aus DE-A 81 41 52)

und/oder

(2-14) Parathion-methyl (bekannt aus DE-A 81 41 42)

15 und/oder

(2-15) Phenthoat (bekannt aus GB-A 834 814)

und/oder

(2-16) Phorat (bekannt aus US 2,586,655)

$$H_5C_2S$$
 S P OC_2H_5 P OC_2H_5 S

20

und/oder

(2-17) Phosalon (bekannt aus DE-A 24 31 192)

$$\begin{array}{c|c} S \\ \vdots \\ H_5C_2O - P - S - \\ \vdots \\ H_5C_2O \end{array} \quad O = \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \quad \begin{array}{c} C \\ O \end{array}$$

und/oder

(2-18) Phosmet (bekannt aus US 2,767,194)

und/oder

5

10

(2-19) Phoxim (bekannt aus DE-A 12 38 902)

$$H_5C_2O - P - O - N - CN$$

$$OC_2H_5$$

"und/oder

(2-20) Pirimiphos-methyl (bekannt aus DE-A 14 45 949)

und/oder

(2-21) Profenophos (bekannt aus DE-A 22 49 462)

15 und/oder

(2-22) Prothiophos (bekannt aus DE-A 21 11 414)

und/oder

(2-23) Tebupirimphos (bekannt aus DE-A 33 17 824)

und/oder

(2-24) Triazophos (bekannt aus DE-A 12 99 924)

5 und/oder

(2-25) Chlorfenvinphos (bekannt aus US 2,956,073)

$$\begin{array}{c|c} & & & CI \\ & & & \\ H_5C_2O & & & \\ & & & \\ \end{array}$$

und/oder

(2-26) Dichlorphos (bekannt aus GB-A 775 085)

10

15

und/oder

(2-27) Dicrotophos (bekannt aus BE-A 55 22 84)

und/oder

(2-28) Mevinphos (bekannt aus US 2,685,552)

und/oder

(2-29) Monocrotophos (bekannt aus DE-A 19 64 535) .

20

und/oder

(2-30) Phosphamidon (bekannt aus US 2,908,605)

und/oder

(2-31) Acephat (bekannt aus DE-A 20 14 027)

und/oder

5

(2-32) Methamidophos (bekannt aus US 3,309,266)

und/oder

10 (2-33) Trichlorfon (bekannt aus US 2,701,225)

und/oder

15.

B) Carbamaten (Gruppe 3), bevorzugt

(3-1) Carbaryl (bekannt US 2,903,478)

und/oder

(3-2) Fenoxycarb (bekannt EP-A 0 004 334)

20 und/oder

(3-3) Formetanat (bekannt aus DE-A 11 69 194)

und/oder

- (3-4) Formetanat Hydrochlorid (bekannt aus DE-A 11 69 194) und/oder
- (3-5) Methiocarb (bekannt aus DE-A 11 62 352)

und/oder

(3-6) Methomyl (bekannt aus US 3,639,620)

10 und/oder

5 .

(3-7) Oxamyl (bekannt aus DE-A 17 68 623)

und/oder

(3-8) Pirimicarb (= Pirimor) (bekannt aus GB-A 1 181 657)

' und/oder

15

(3-9) Propoxur (bekannt aus DE-A 11 08 202)

und/oder

(3-10) Thiodicarb (bekannt aus DE-A 25 30 439)

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & O & O & CH_3 \\ \hline S & N & O & N & S \\ \hline CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

synergistisch wirksam sind und sich zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eignen.

5

Überraschenderweise ist die insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

10

15

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben mindestens einem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff der Gruppe 2 [ausgewählt aus den Verbindungen (2-1) bis (2-33)] und/oder der Gruppe 3 [ausgewählt aus den Verbindungen (3-1) bis (3-10)].

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im Folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I-1)

25 in welcher

R² für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,

R³ für C₁-C₆-Alkyl steht, das gegebenenfalls mit einem R⁶ substituiert ist,

- R⁴ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder Halogen steht,
- R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder Halogen steht,
- R⁶ für -C(=E²)R¹⁹, -LC(=E²)R¹⁹, -C(=E²)LR¹⁹ oder -LC(=E²)LR¹⁹ steht, wobei jedes E² unabhängig voneinander für O, S, N-R¹⁵, N-OR¹⁵, N-N(R¹⁵)₂, und jedes L unabhängig voneinander für O oder NR¹⁸ steht,
- R⁷ für C₁-C₄-Haloalkyl oder Halogen steht,
- R⁸ für Wasserstoff steht,
- R⁹ für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, S(O)_pC₁-C₂-Halogenalkyl oder Halogen steht,
- jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Haloalkyl oder C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl oder
 C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl,
 - R¹⁸ jeweils für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
- 15 R¹⁹ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
 - p unabhängig voneinander für 0, 1, 2 steht,

und mindestens einen Wirkstoff der Gruppe 2 [ausgewählt aus den Verbindungen (2-1) bis (2-33)] und/oder der Gruppe 3[ausgewählt aus den Verbindungen (3-1) bis (3-10)].

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Besonders bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I-1), in welcher

- 25 R² für Wasserstoff oder Methyl steht,
 - R^3 für C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 - R⁴ für Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,
 - R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy steht,
 - R⁷ für Chlor oder Brom steht,
- 30 R⁸ für Wasserstoff steht,
 - R⁹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom, Difluormethoxy oder Trifluorethoxy steht, und mindestens einen Wirkstoff der Gruppe 2 [ausgewählt aus den Verbindungen (2-1) bis (2-33)] und/oder der Gruppe 3 [ausgewählt aus den Verbindungen (3-1) bis (3-10)].
- 35 Ganz besonders bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend folgende Verbindungen der Formel (I-1):

Beispiel-Nr.	R²	\mathbb{R}^3	\mathbb{R}^4	R⁵	\mathbb{R}^7	\mathbb{R}^9	Fp. (°C)
I-1-1	H	Me	Me	C1	C1	CF₃	185-186
I-1-2	H	Me	Me	. Cl	Cl ·	OCH ₂ CF ₃	207-208
I-1-3	H	Me	Me	C1	Cl ·	Cl	225-226
I-1-4	H	Me	Me	C1	C1	Br	162-164
I-1-5	\mathbf{H}	Me	C1	C1	C1	CF_3	155-157
I-1-6	H	Me	C1	Cl	C1	OCH ₂ CF ₃	192-195
I-1-7	H	Me	Cl	C1	Cl	Cl	205-206
I-1-8	H	Me	C1	Cl	C1	Br	245-246
I-1-9	H	i-Pr	Me	Cl	C1	CF_3	195-196
I-1-10	H	i-Pr	Me	Cl	Cl .	OCH ₂ CF ₃	217-218
I-1-11	H	i-Pr	Me	Cl	Cl	Cl	173-175
I-1-12	H	i-Pr	Me	Cl	Cl	\mathbf{Br}	. 159-161
I-1-13	H	i-Pr	C1	Cl	Cl	CF ₃	200-201
I-1-14	H	i-Pr	C1	C1	Cl ·	OCH ₂ CF ₃	232-235
I-1-15	H	i-Pr	Cl	Cl	CI	C1	197-199
I-1-16	Н	i-Pr	Cl	C1	. Cl	Br	188-190

und mindestens einen Wirkstoff der Gruppe 2 [ausgewählt aus den Verbindungen (2-1) bis (2-33)] und/oder der Gruppe 3[ausgewählt aus den Verbindungen (3-1) bis (3-10)].

Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend den Wirkstoff der Formel (I-1-9)

und mindestens einen Wirkstoff der Gruppe 2 [ausgewählt aus den Verbindungen (2-1) bis (2-33)] und/oder der Gruppe 3[ausgewählt aus den Verbindungen (3-1) bis (3-10)].

10 Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend den Wirkstoff der Formel (I-1-11)

und mindestens einen Wirkstoff der Gruppe 2 [ausgewählt aus den Verbindungen (2-1) bis (2-33)] und/oder der Gruppe 3[ausgewählt aus den Verbindungen (3-1) bis (3-10)].

Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend den Wirkstoff der Formel (I-1-12)

und mindestens einen Wirkstoff der Gruppe 2 [ausgewählt aus den Verbindungen (2-1) bis (2-33)] und/oder der Gruppe 3[ausgewählt aus den Verbindungen (3-1) bis (3-10)].

Bevorzugt werden erfindungsgemäße Wirkstoffkombinationen, welche bevorzugt die folgenden 10 Wirkstoffe der Gruppe 2 enthalten:

- (2-2) Chlorpyrifos,
- (2-31) Acephat,
- (2-32) Methamidophos.
- 15 Bevorzugt werden erfindungsgemäße Wirkstoffkombinationen, welche bevorzugt die folgenden Wirkstoffe der Gruppe 3 enthalten:
 - (3-1) Carbaryl,
 - (3-5) Methiocarb,
 - (3-10) Thiodicarb.

20

Hervorgehoben sind folgende Wirkstoffkombinationen enthaltend die Verbindung der Formel (I-1-9) und den angegebenen Wirkstoff der Gruppe 2 oder der Gruppe 3:

- a) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-9) und (2-2) Chlorpyrifos,
- b) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-9) und (2-31) Acephat,
- 25 c) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-9) und (2-32) Methamidophos.
 - d) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-9) und (3-1) Carbaryl,
 - e) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-9) und (3-5) Methiocarb,
 - f) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-9) und (3-10) Thiodicarb.

Hervorgehoben sind folgende Wirkstoffkombinationen enthaltend die Verbindung der Formel (I-1-11) und den angegebenen Wirkstoff der Gruppe 2 oder der Gruppe 3:

- g) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-11) und (2-2) Chlorpyrifos,
- h) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-11) und (2-31) Acephat,
- Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-11) und (2-32) Methamidophos.
 - j) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-11) und (3-1) Carbaryl,
 - k) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-11) und (3-5) Methiocarb,
 - l) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-11) und (3-10) Thiodicarb.
- Hervorgehoben sind folgende Wirkstoffkombinationen enthaltend die Verbindung der Formel (I-1-12) und den angegebenen Wirkstoff der Gruppe 2:
 - m) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-12) und (2-2) Chlorpyrifos,
 - n) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-12) und (2-31) Acephat,
 - o) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-12) und (2-32) Methamidophos.
- p) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-12) und (3-1) Carbaryl,
 - q) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-12) und (3-5) Methiocarb,
 - r) Wirkstoffkombination enthaltend (I-1-12) und (3-10) Thiodicarb.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw.

Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Wirkstoffkombinationen, die Verbindungen der Formel (I) und Wirkstoffe der Formeln (2-1) bis (2-23) enthalten, in welchen die einzelnen Reste eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen haben.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden Wirkstoffkombinationen, die Verbindungen der Formel (I) und Wirkstoffe der Formeln (2-1) bis (2-23) enthalten, in welchen die einzelnen Reste eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen haben.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden Wirkstoffkombinationen, die Verbindungen der Formel (I) und Wirkstoffe der Formeln (2-1) bis (2-23) enthalten, in welchen die einzelnen Reste eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen haben.

10

15

20

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Die Wirkstoffkombinationen können darüber hinaus auch weitere fungizid, akarizid oder insektizid wirksame Zumischpartner enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Die Mischungsverhältnisse, die zum Auffinden des Synergismus benötigt werden, stellen nicht unbedingt die bevorzugten Mischungsverhältnisse dar, die für eine 100%-ige Wirkung relevant sind. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im Allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationen Wirkstoffe der Formel (I) und den Mischpartner der Gruppe 2 oder der Gruppe 3 in den angegebenen bevorzugten und besonders bevorzugten Mischungsverhältnissen:

Die Mischungsverhältnisse basieren auf Gewichtsverhältnissen. Das Verhältnis ist zu verstehen als Wirkstoff der Formel (I):Mischpartner

Mischpartner	Bevorzugtes Mischungsverhältnis	Besonders bevorzugtes Mischungsverhältnis
(2-1) Azinphosmethyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-2) Chlorpyrifos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-3) Diazinon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-4) Dimethoat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-5) Disulfoton	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-6) Ethion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-7) Fenitrothion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-8) Fenthion	20:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-9) Isoxathion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-10) Malathion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-11) Methidathion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-12) Oxydemeton-methyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-13) Parathion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-14) Parathion-methyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-15) Phenthoat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5

Mischpartner	Bevorzugtes Mischungsverhältnis	Besonders bevorzugtes Mischungsverhältnis
(2-16) Phorat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-17) Phosalon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-18) Phosmet	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-19) Phoxim	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-20) Pirimiphos-methyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-21) Profenophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-22) Prothiophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-23) Tebupyrimphos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-24) Triazophos	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10
(2-25) Chlorfenvinphos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-26) Dichlorphos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-27) Dicrotophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-28) Mevinphos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-29) Monocrotophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-30) Phosphamidon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-31) Acephat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-32) Methamidophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(2-33) Trichlorfon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(3-1) Carbaryl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(3-2) Fenoxycarb	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(3-3) Formetanat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(3-4) Formetanat Hydrochlorid	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(3-5) Methiocarb	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(3-6) Methomyl	10:1 bis 1:10 .	5:1 bis 1:5
(3-7) Oxamyl	5:1 bis 1:100	1:1 bis 1:20
(3-8) Pirimicarb	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(3-9) Propoxur	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
(3-10) Thiodicarb	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, der Tiergesundheit, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

20

25

30

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

5 Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

10 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp.,

Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus-

5.

10

. 15

20

25

30

35

spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,

Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle,

Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

15

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

20

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

25

30

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

5

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

10

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

15

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus 20 spp., Solenopotes spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

25

35

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia

30 spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

10

15

20

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp.

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

30

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

35 Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis,

10 Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses 20 enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

25

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

30

35

15

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator. Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

10

Als Lösungs- und/oder Verdümnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

15

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

25

20

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

30

35

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb

30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

- Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.
- Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).
- Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyloder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-

20

25

30

35

ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, Kupfer-(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbis-

thiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

10 Algizide wie 2-*tert*.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet,

3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natriumund Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, *37*, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in

10

35

einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

20 Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.

30 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

35

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp.,

10 Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, 20 Triatoma infestans.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättehen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckehen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Erfindungsgemäß können alle Planzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft, Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten,

Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhiozome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

10

15

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

20 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt.

25

30

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen)
35 Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaf-

ten ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis). Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid-tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

25

30

35

10

15

20

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Mischungen.

5

Die gute insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

10

Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S.R. Colby, Weeds <u>15</u> (1967), 20-22) wie folgt berechnet werden:

Wenn

- X den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des
 Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von <u>m</u> g/ha oder in einer Konzentration von <u>m</u> ppm
 bedeutet,
 - Y den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von <u>n</u> g/ha oder in einer Konzentration von <u>n</u> ppm bedeutet und

25

E

den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von <u>m</u> und <u>n</u> g/ha oder in einer Konzentration von <u>m</u> und <u>n</u> ppm bedeutet,

dann ist $E=X+Y-\frac{X\cdot Y}{100}$

- 30 Ist der tatsächliche insektizide Abtötungsgrad größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Abtötung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muss der tatsächlich beobachtete Abtötungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Abtötungsgrad (E).
- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

Patentansprüche

1. Mittel enthaltend eine synergistisch wirksame Wirkstoffkombination aus Anthranilsäureamiden der Formel (I)

in welcher

A¹ und A² unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

X¹ für N oder CR¹⁰ steht,

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁- C₂-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₃-C₄-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₃-Dialkylamino, C₃-C₄-Cycloalkylamino, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₄-cycloalkylamino oder R¹¹,

R² für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₂-C₆-Alkylcarbonyl steht,

R³ für Wasserstoff, R¹¹ oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C¹-C⁶-Alkyl, C²-C₆-Alkenyl, C²-C₆-Alkinyl, C³-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C¹-C₄-Alkoxy, C¹-C₄-Haloalkoxy, C¹-C₄-Alkylthio, C¹-C₄-Alkylsulfinyl, C¹-C₄-Alkylsulfonyl, C²-C₆-Alkoxycarbonyl, C²-C₆-Alkylcarbonyl, C³-C₆-Trialkylsilyl, R¹¹, Phenyl, Phenoxy oder einem 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Ring, wobei jeder Phenyl-, Phenoxy- und 5- oder 6-gliedrige heteroaromatische Ring gegebenenfalls substituiert sein kann und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹², oder

R² und R³ miteinander verbunden sein können und den Ring M bilden,

10

5

15

20

25

 R^4

5

10

15

20 .

25

30

G

35

für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-Trialkylsilyl steht oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenoxy steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₃-C₆-Cyclalkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₂-C₄-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-(Alkyl)cycloalkylamino, C₂-C₄-Alkylamino-carbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₃-C₈-Dialkylamino-carbonyl oder C₃-C₆-Trialkylsilyl,

R⁵ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, R¹², G, J, -OJ, -OG, -S(O)_p-J, -S(O)_p-G, -S(O)_p-phenyl stehen, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder aus R¹², C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkythio, wobei jeder Substituent durch einen oder mehrere Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus G, J, R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Trialkylsilyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert sein kann, wobei jeder Phenyl- oder Phenoxyring gegebenenfalls substituiert sein kann und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²,

jeweils unabhängig voneinander für einen 5- oder 6-gliedrigen nicht-aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring steht, der gegebenenfalls ein oder zwei Ringglieder aus der Gruppe C(=O), SO oder S(=O)₂ enthalten und gegebenenfalls durch ein bis vier Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C₁-C₂-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert sein kann, oder unabhängig voneinander für C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, (Cyano)C₃-C₇-cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)C₁-C₄-alkyl steht, wobei jedes Cycloalkyl, (Alkyl)cycloalkyl und (Cycloalkyl)alkyl gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann,

	J	jeweils unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-
		gliedrigen heteroaromatischen Ring steht, wobei die Substituenten unabhängig
		voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder
		mehreren Resten R ¹² ,
5	\mathbb{R}^6	unabhängig voneinander für $-C(=E^1)R^{19}$, $-LC(=E^1)R^{19}$, $-C(=E^1)LR^{19}$, $-LC(=E^1)LR^{19}$,
		-OP(=Q)(OR ¹⁹) ₂ , -SO ₂ LR ¹⁸ oder -LSO ₂ LR ¹⁹ steht, wobei jedes E ¹ unabhängig
	· «_	voneinander für O, S, N-R ¹⁵ , N-OR ¹⁵ , N-N(R ¹⁵) ₂ , N-S=O, N-CN oder N-NO ₂ steht,
	R ⁷	für Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Haloalkyl, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -
	•	Haloalkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, C ₁ -C ₄ -
10		Haloalkylthio, C ₁ -C ₄ -Haloalkylsulfinyl, C ₁ -C ₄ -Haloalkylsulfonyl steht,
	R ⁹	für C ₁ -C ₄ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₄ -Halogenalkylsulfinyl oder
,		Halogen steht,
	R^{10}	für Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Haloalkyl, Halogen, Cyano oder C ₁ -C ₄ -
		Haloalkoxy steht,
15	R ¹¹	jeweils unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach
		substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkylthio, C ₁ -C ₆ -Alkylsulfenyl, C ₁ -C ₆ -Haloalkythio, C ₁ -C ₆ -
	÷ .	Haloalkylsulfenyl, Phenylthio oder Phenylsulfenyl steht, wobei die Substituenten
		unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus der Liste W, -S(O) _n N(R ¹⁶) ₂ ,
		$-C(=O)R^{13}$, $-L(C=O)R^{14}$, $-S(C=O)LR^{14}$, $-C(=O)LR^{13}$, $-S(O)_nNR^{13}C(=O)R^{13}$,
20		$-S(O)_nNR^{13}C(=O)LR^{14} \text{ oder } -S(O)_nNR^{13}S(O)_2LR^{14},$
	L	jeweils unabhängig voneinander für O, NR ¹⁸ oder S steht,
	\mathbb{R}^{12}	jeweils unabhängig voneinander für -B(OR ¹⁷) ₂ , Amino, SH, Thiocyanato, C ₃ -C ₈ -
		Trialkylsilyloxy, C_1 - C_4 -Alkyldisulfide, -SF ₅ , -C(=E) R^{19} , -LC(=E) R^{19} , -C(=E) LR^{19} ,
A		-LC(=E)LR ¹⁹ , -OP(=Q)(OR ¹⁹) ₂ , -SO ₂ LR ¹⁹ oder -LSO ₂ LR ¹⁹ steht,
25	Q	für O oder S steht,
	R^{13}	jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein-
		oder mehrfach substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₂ -C ₆ -Alkenyl, C ₂ -C ₆ -Alkinyl oder C ₃ -C ₆ -
•	•	Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein
		können aus R ⁶ , Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl,
30		C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, C ₂ -C ₈ -Dialkylamino, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl-
		amino oder (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₀-cycloalkylamino,
	R^{14}	jeweils unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach
		substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkinyl oder C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl
		steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus
35		R ⁶ , Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl, C ₁ -C ₄ -
		Alkylsulfonyl, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, C ₂ -C ₈ -Dialkylamino, C ₃ -C ₆ -Cycloalkylamino oder

(C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einoder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Haloalkyl oder C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹², oder N(R¹⁵)₂ für einen Cyclus

steht, der den Ring M bildet,

R¹⁶ für C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Haloalkyl steht, oder N(R¹⁶)₂ für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

R¹⁷ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht, oder B(OR¹⁷)₂ für einen Ring steht, worin die beiden Sauerstoffatome über eine Kette mit zwei bis drei Kohlenstoffatomen verbunden sind, die gegebenenfalls durch einen oder zwei Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl oder C₂-C₆-Alkoxycarbonyl substituiert sind,

R¹⁸ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Haloalkyl steht, oder N(R¹³)(R¹⁸) für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einoder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, CO₂H, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W, C₁-C₆-Haloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach durch W substituiertes Phenyl oder Pyridyl,

jeweils für einen gegebenenfalls ein- bis vierfach substituierten Ring steht, der zusätzlich zu dem Stickstoffatom, mit dem das Substituentenpaar R¹³ und R¹⁸, (R¹⁵)₂ oder (R¹⁶)₂ verbunden ist, zwei bis sechs Kohlenstoffatome und gegebenenfalls zusätzlich ein weiteres Atom Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff enthält und wobei

5

10

15

20

25

30

10

15

20

die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus C₁-C₂-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro oder C₁-C₂-Alkoxy,

jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₂-C₄-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino, C₂-C₄-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, CO₂H, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl oder C₃-C₆-Trialkylsilyl steht,

n jeweils unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht,

p jeweils unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 steht,

wobei für den Fall, dass (a) R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio oder Halogen steht und (b) R⁸ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio, Halogen, C₂-C₄-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl oder C₃-C₈ Dialkylaminocarbonyl steht, (c) mindestens ein Substituent ausgewählt aus R⁶, R¹¹ und R¹² vorhanden ist und (d), wenn R¹² nicht vorhanden ist, mindestens ein R⁶ oder R¹¹ unterschiedlich zu C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆ Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl und C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl ist, und die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) außerdem N-Oxide und Salze umfassen,

und mindestens einem insektiziden Wirkstoff der folgenden Gruppen 2 und 3, ausgewählt aus

A) (Thio)Phosphaten (Gruppe 2), bevorzugt

(2-1) Azinphos-methyl (bekannt aus US 2,758,115)

und/oder

(2-2) Chlorpyrifos (bekannt aus US 3,244,586)

und/oder

(2-3) Diazinon (bekannt aus US 2,754,243)

25

10

15

$$\begin{array}{c|c} H_3C \\ N \\ \hline N \\ \hline N \\ O-P\text{-}OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}$$

und/oder

(2-4) Dimethoat (bekannt aus US 2,494,283)

und/oder

(2-5) Disulfoton (bekannt aus DE-A 91 76 68)

$$\mathsf{H_5C_2O} \underbrace{| \mathsf{S} \atop \mathsf{P}} \mathsf{S} \underbrace{\mathsf{S}} \mathsf{CH_3}$$

und/oder

(2-6) Ethion (bekannt aus US 2,873,228)

$$H_5C_2O$$
 I S S I OC_2H_5 I OC_2H_5

und/oder

(2-7) Fenitrothion (bekannt aus BE-A 0 594 669)

und/oder

(2-8) Fenthion (bekannt aus DE-A 11 16656)

und/oder

(2-9) Isoxathion (bekannt aus DE-A 15 67 137)

$$H_5C_2O$$
 P OC_2H_5

20

und/oder

(2-10) Malathion (bekannt aus US 2,578,562)

$$\begin{array}{c|c} \mathsf{H_3CO} & \\ \mathsf{D} & \\ \mathsf{OCH_3} & \\ \mathsf{OC}_2 \mathsf{H_5} \\ \end{array}$$

und/oder

(2-11) Methidathion (bekannt aus DE-A 16 45 982)

und/oder

(2-12) Oxydemeton-methyl (bekannt aus DE-A 94 73 68)

und/oder

(2-13) Parathion (bekannt aus DE-A 81 41 52)

$$H_5C_2O$$
 $P > S$
 H_5C_2O
 $O \longrightarrow NO_2$

und/oder

(2-14) Parathion-methyl (bekannt aus DE-A 81 41 42)

und/oder

(2-15) Phenthoat (bekannt aus GB-A 834 814)

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & \downarrow & & \\ & \downarrow & \\ & \downarrow$$

und/oder

(2-16) Phorat (bekannt aus US 2,586,655)

$$\begin{array}{c} \operatorname{OC_2H_5} \\ \operatorname{H_5C_2S} \\ \operatorname{S} - \operatorname{P} - \operatorname{OC_2H_5} \\ \operatorname{II} \\ \operatorname{S} \end{array}$$

und/oder

5

10



10

15

(2-17) Phosalon (bekannt aus DE-A 24 31 192)

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\$$

und/oder

(2-18) Phosmet (bekannt aus US 2,767,194)

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\$$

und/oder

(2-19) Phoxim (bekannt aus DE-A 12 38 902)

$$H_5C_2O$$
 P
 OC_2H_5

und/oder

(2-20) Pirimiphos-methyl (bekannt aus DE-A 14 45 949)

und/oder

(2-21) Profenophos (bekannt aus DE-A 22 49 462)

$$H_3C$$
 S
 P
 O
 H_5C_2O
 CI
 Br

und/oder

(2-22) Prothiophos (bekannt aus DE-A 21 11 414)

und/oder

(2-23) Tebupirimphos (bekannt aus DE-A 33 17 824)

und/oder

(2-24) Triazophos (bekannt aus DE-A 12 99 924)

und/oder

(2-25) Chlorfenvinphos (bekannt aus US 2,956,073)

$$\begin{array}{c|c} H_5C_2O & \begin{array}{c} O & CI \\ \end{array} \\ H_5C_2O & \begin{array}{c} CI \\ \end{array} \\ CI \end{array}$$

und/oder

(2-26) Dichlorphos (bekannt aus GB-A 775 085)

und/oder

10

15

(2-27) Dicrotophos (bekannt aus BE-A 55 22 84)

und/oder

(2-28) Mevinphos (bekannt aus US 2,685,552)

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \stackrel{\text{O}}{\cancel{//}} \\ \text{H}_3\text{CO} \stackrel{\text{P}-\text{O}}{\longrightarrow} \\ \text{H}_3\text{C} \stackrel{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\longrightarrow} \end{array}$$

und/oder

(2-29) Monocrotophos (bekannt aus DE-A 19 64 535)

10

15

20

und/oder

(2-30) Phosphamidon (bekannt aus US 2,908,605)

und/oder

(2-31) Acephat (bekannt aus DE-A 20 14 027)

und/oder

(2-32) Methamidophos (bekannt aus US 3,309,266)

und/oder

(2-33) Trichlorfon (bekannt aus US 2,701,225)

und/oder

B) Carbamaten (Gruppe 3), bevorzugt

(3-1) Carbaryl (bekannt US 2,903,478)

und/oder

(3-2) Fenoxycarb (bekannt EP-A 0 004 334)

10

und/oder

(3-3) Formetanat (bekannt aus DE-A 11 69 194)

und/oder

(3-4) Formetanat Hydrochlorid (bekannt aus DE-A 11 69 194) und/oder

(3-5) Methiocarb (bekannt aus DE-A 11 62 352)

und/oder

(3-6) Methomyl (bekannt aus US 3,639,620)

und/oder

(3-7) Oxamyl (bekannt aus DE-A 17 68 623)

und/oder

(3-8) Pirimicarb (= Pirimor) (bekannt aus GB-A 1 181 657)

$$\begin{array}{c|c} H_3C & CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ N & N & O \\ \hline \\ H_3C & CH_3 \\ \end{array}$$

und/oder

(3-9) Propoxur (bekannt aus DE-A 11 08 202)

und/oder

(3-10) Thiodicarb (bekannt aus DE-A 25 30 439)

Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend mindestens einen Wirkstoff aus der Gruppe der Anthra-2. nilsäureamide der Formel (I-1), in welcher

$$R^3$$
 R^2
 R^5
 R^4
 R^4
 R^7
 R^7
 R^7
 R^8
 R^8

in welcher

 \mathbb{R}^2 10

5

für Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl steht,

für C1-C6-Alkyl steht, das gegebenenfalls mit einem R6 substituiert ist, \mathbb{R}^3

 R^4 für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder Halogen steht,

R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder Halogen steht,

für $-C(=E^2)R^{19}$, $-LC(=E^2)R^{19}$, $-C(=E^2)LR^{19}$ oder $-LC(=E^2)LR^{19}$ steht, wobei jedes E^2 R^6 15 unabhängig voneinander für O, S, N-R¹⁵, N-OR¹⁵, N-N(R¹⁵)₂, und jedes L unabhängig voneinander für O oder NR¹⁸ steht,

> R^7 für C1-C4-Haloalkyl oder Halogen steht,

 \mathbb{R}^8 für Wasserstoff steht,

 \mathbb{R}^9 für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, S(O)_pC₁-C₂-Halogenalkyl oder 20 Halogen steht,

> R^{15} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C1-C6-Haloalkyl oder C1-C6-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Haloalk

'oxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Haloalkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Haloalkylsulfonyl,

- R¹⁸ jeweils für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
- R¹⁹ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
- p unabhängig voneinander für 0, 1, 2 steht.
- 3. Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2 enthaltend mindestens einen Wirkstoff aus der Gruppe 2 und/oder der Gruppe 3 ausgewählt aus
 - (2-2) Chlorpyrifos,
- 10. (2-31) Acephat,
 - (2-32) Methamidophos,
 - (3-1) Carbaryl,
 - (3-5) Methiocarb,
 - (3-10) Thiodicarb.

15

5

- 4. Mittel gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 enthaltend Anthranilsäureamide der Formel (I) und mindestens ein Wirkstoff aus der Gruppe 2 und/oder der Gruppe 3 im Verhältnis von 50:1 bis 1:50.
- Verwendung einer synergistisch wirksamen Mischung, wie in den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 definiert, zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
 - 6. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man eine synergistisch wirksame Mischung, wie in den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 definiert, mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.
 - 7. Verfahren zur Bekämpfung tierischer Schädlinge, dadurch gekennzeichnet, dass man synergistisch wirksame Mischungen, wie in den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 definiert, auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.

Wirkstoffkombinationen mit insektiziden Eigenschaften

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue insektizide Wirkstoffkombinationen, die aus Anthranilsäureamiden (Gruppe 1) einerseits und weiteren insektiziden Wirkstoffen ausgewählt aus der Gruppe der (Thio)-Phosphate (Gruppe 2) und/oder der Gruppe der Carbamate (Gruppe 3) andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Insekten geeignet sind.